Über innermolekulare Ordnungszustände

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Heinz Dunken

aus Metz

Halle/Saale, 1938

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig

D.R.G.M.

1. Berichterstatter Prof. Dr. L. Wolf

2. Berichterstatter Prof. Dr. K. Ziegler

Tag der mündlichen Prüfung 26. Jan. 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde in Kiel auf Veranlassung von Herrn Prof.Dr. K.L. Wolf begonnen, in Würzburg fortgesetzt und in Halle beendet. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.L. Wolf danke ich aufrichtig für die Förderung,die mir bei der Ausführung dieser Arbeit in jeder Hinsicht zuteil geworden ist.

Inhaltsübersicht

		Seite
I.	Einleitung	7
II.	Ausführung der Messungen	10
	1. Temperaturablesung und Wägung	11
	2. Der Verbrennungsvorgang	12
	3. Der Wärmeaustausch	13
III.	Darstellung und Reinigung der Substanzen	17
IV.	Zusammenstellung der Ergebnisse	20
V.	Ergebnisse	23
	1. Innere Ordnung	23
	2. Innerer und zwischenmolekularer Ordnungszustand	28
	3. Energieinhalt und Reaktionsfähigkeit	31
VI.	Zusammenfassung und Schluß	32
Anhang:	Einzelmessungen	34
Lebenslauf		40

I. Einleitung.

Gestalt und Kraftfeld der Moleküle und Jonen bedingen in Flüssigkeiten und Kristallen einen Zustand der Ordnung. Diesem z w i s c h e n m o l e k u l a r e n Ordnungszustand entspricht ein durch Kräfte zwischen Teilen eines Moleküles bedingter i n n e r m o l e k u l a r e r Ordnungszustand.[1] Bei der Hauptvalenz-Einfachbindung zweier Atome ist die Ladungsverteilung der Elektronen um die Bindungsrichtung rotationssymmetrisch. Deshalb sind durch Einfachbindung miteinander verknüpfte Molekülteile um diese Bindung als Achse drehbar, falls nicht zusätzliche Kräfte die Drehbarkeit einschränken. Dadurch ist der Zustand einer gewissen durch die Festlegung der Valenzachsen eingeschränkten molekularen Unordnung gegeben. Genau so wie aber die vollkommen freie Bewegung der Einzelmoleküle durch zwischenmolekulare Kräfte eingeschränkt wird und bei nichtidealen Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen durch Richt-, Induktions- und Dispersionseffekt eine mehr oder weniger ausgeprägte Ordnung erreicht wird, wenn die Moleküle sich nur genug nähern können, müssen diese Kräfte auch zwischen Teilen eines Moleküles wirken und zu einer Aufhebung der innermolekularen Unordnung führen.[2] Denn hier sind sich ja die anziehenden Gruppen gleich nahe oder näher als die Gruppen verschiedener Moleküle in Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen. Dabei ist zu beachten, daß molekulare Ordnung in Flüssigkeiten und Kristallen vorwiegend durch Anziehungskräfte erzeugt wird und Abstoßungskräfte nur von mittelbarem und untergeordnetem Einfluß sind; im Molekül dagegen kann wegen der Verknüpfung der Atome durch Hauptvalenzen die Wirkung der Abstoßungskräfte unmittelbarer für den Ordnungszustand verantwortlich sein.

Diese innermolekulare Ordnung, deren Wesen kurz umrissen wurde, hat den Stoff zu einem neuen Kapitel der Stereochemie geliefert; denn eine Beschreibung des innermolekularen Ordnungszustandes führt ja zu Aussagen über die Anordnung der Atome im Molekül, die als eine letzte Vervollständigung der Strukturangaben der klassischen Stereochemie anzusehen sind.

---

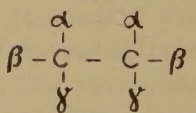
1) K.L. Wolf u. H.G.Trieschmann, Zs.ges.Nat. 2, 1, 1936; Wolf, Frahm und Harms, Z.S.f.phys.Chem. 36, 237, 1937.
2) K.L. Wolf, Leipziger Vorträge, 1931.

Da es die gleichen Kräfte sind, die in und zwischen den Molekülen wirken, muß man enge Beziehungen und Entsprechungen zwischen beiden anfangs skizzierten Ordnungszuständen erwarten und in der Tat kann man eine ganze Reihe von Wirkungen wie folgt vergleichen:

Stärke der Kräfte	Wirkung der Kräfte	
	in den Molekülen	zwischen den Molekülen
keine Kräfte	Freie Drehbarkeit	Molekulare Mischung[1]
schwache Anziehung	Eingeschränkte Drehbarkeit	Molekulare Lösung
starke Anziehung	Behinderte Drehbarkeit	Solvatation
	Rotationsisomere	Übermoleküle
	Innere Komplexe[2]	Molekülverbindungen
	Innere Molekülverbindungen 3)	Molekülgitter in Kristallen

Aus dieser Gegenüberstellung[4] folgt, mit welchen Methoden man den innermolekularen Ordnungszustand untersuchen kann: nämlich grundsätzlich mit den gleichen, wie den zwischenmolekularen Ordnungszustand, natürlich mit den Abwandlungen, die durch die doch vorhandenen Unterschiede der beiden Ordnungszustände bedingt sind. Die beiden wichtigsten Untersuchungsmittel sind Messungen des Dipolmomentes bzw. der Molekularpolarisation und des Energieinhaltes.

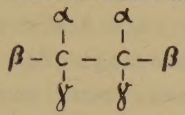
Nachdem durch Momentmessungen[5] an Molekülen vom Typus



festgestellt worden war, daß die freie Drehbarkeit beim Vorhandensein polarer Gruppen aufgehoben ist, war durch Bestimmungen des

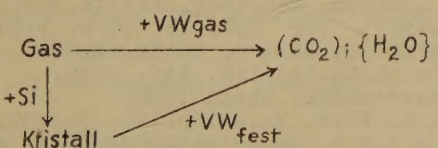
1) Betr. Definition von Molekularer Mischung, Lösung und Übermolekülen siehe Wolf, Frahm u. Harms, Zs.ph.Ch.(B)36, 237, 1937.
2) P.Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen.
3) G.Briegleb u. W.Lauppe, Zs.ges.Nat.3, 142, 1937.
4) Die gegenseitige Entsprechung von zwischen- und innermolekularer Ordnung kann noch in anderer Weise anschaulich verstanden werden: faßt man Kristalle und Flüssigkeiten als Übermoleküle auf, so sind die zwischenmolekularen Kräfte die innermolekularen Kräfte dieser Übermoleküle und wesensgleich den innermolekularen Restvalenzkräften in den normalen Molekülen.
5) K.L. Wolf, Trans. Far. Soc. 26, 315 u. 351, 1930; K.L. Wolf u. W.Bodenheimer, Leipziger Vorträge 1931; W.Bodenheimer, Dissertation, Kiel 1931; W.Weissberger u. R.Sängewald, Zs.ph.Ch.(B) 9. 133, 1930 u. 12, 399, 1931.

Energieinhaltes der unmittelbare energetische Nachweis der inneren Solvatation zu erbringen und die Größe der inneren Solvatationsenergie festzustellen. Dafür sind wieder Moleküle vom Typus



besonders geeignet: da eine aktive und eine meso-Form gleicher Zusammensetzung vorhanden sind, kann man genaue Aussagen über die Anordnung der für die innere Solvatation verantwortlichen Gruppen machen.

Der Energieinhalt der Moleküle ist gegeben durch die Bildungswärme, die bei der Bildung der Moleküle aus den Atomen frei wird oder bei der vollständigen Dissoziation der Moleküle in die Atome aufzuwenden ist. Thermochemisch bestimmt man die Bildungswärme als Differenz der Verbrennungswärme der Atome bzw. Moleküle der Stoffe, aus denen ein Körper aufgebaut ist, und der Verbrennungswärme des Körpers. Da bei den hier betrachteten Isomeren die Ausgangsstoffe gleiche Verbrennungswärmen haben, wären die Differenzen der Bildungswärmen zweier Isomeren unmittelbar gleich den Differenzen der Verbrennungswärmen der Isomeren selbst. Ein Maß für den Energieinhalt der Moleküle ist unter diesen Bedingungen die Verbrennungswärme, wenn man den Energiegehalt der Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O im Energiestufenschema gleich Null setzt. Will man den Energieinhalt in verschiedenen Zuständen (z.B. im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand) bestimmen, so müßte man die Verbindungen in den verschiedenen Zuständen zur Verbrennung bringen. Außer auf diesem (praktisch meist wohl kaum gangbarem) Wege erhält man die Verbrennungswärme für einen Zustand, wenn man z.B. die Verbrennungswärme für den festen Zustand kennt und weiter die Wärmemenge, die nötig ist, um eine Substanz aus dem festen Zustand in den Zustand überzuführen, dessen Energieinhalt man bestimmen will. Nach dem 1. Hauptsatz kann man z.B. die Verbrennungswärme für den Gaszustand einer Substanz mittelbar aus der Verbrennungswärme VW_{fest} im festen Zustand und der inneren Sublimationswärme S_i nach folgendem Schema bestimmen:



$$VW_{gas} = VW_{fest} + S_i$$

Von der Möglichkeit, auf diesem Wege Energieinhalte von Molekülen im Zustande der Lösung mittelbar zu bestimmen, haben Verkade und Coops[1], Berner[2] und Wassermann[3] Gebrauch gemacht. Für die Untersuchung der Frage der innermolekularen Solvatation muß man jedoch unbedingt die Verbrennungswärme der Substanzen im Gaszustand kennen; denn nur im Gaszustand ist der Energieinhalt von Molekülen allein durch die Stärke der innermolekularen Haupt- und Restvalenzkräfte bestimmt. Blanck[4] konnte bereits aus den Verbrennungswärmen Berners und den von ihm gemessenen Sublimationswärmen die Verbrennungswärmen für den Gaszustand von meso- und d-Weinsäuredimethylester berechnen. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, für zwei vollständige Gruppen von aktiven und meso-Verbindungen die Verbrennungs- und Sublimationswärmen zu bestimmen. Außerdem war die Kenntnis des Energieinhaltes der untersuchten Verbindungen in möglichst vielen Zuständen anzustreben. Denn dann kann man ein vollständiges Bild der Energieverhältnisse in Gestalt des von Wolf und Blanck[5] zuerst für den d-Weinsäuredimethylester aufgestellten Energiestufenschemas geben.[6]

II. Ausführung der Messungen.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen wurde mit dem von H.C. Blanck in unserem Laboratorium entwickelten und in seiner Kieler Dissertation beschriebenen Kalorimeter ausgeführt. Wegen aller Einzelheiten kann auf diese Arbeit verwiesen werden. Aus einer Betrachtung der wichtigsten Fehlerquellen ergaben sich jedoch einige Änderungen der Apparatur und der Arbeitsweise, die zu einer Vereinfachung der Messungen führten, ohne daß die von Blanck erreichte Genauigkeit aufgegeben zu werden brauchte.

---

1) P.E.Verkade u. J.Coops, Rec.trav.chim.44,983,1925.
2) E.Berner, Tidskrift for Kemi 16, 97 u. 118, 1919. Archiv f. Mathem. o. Naturv. 39, Heft 6, 1-136, 1926.
3) A.Wassermann, Zs.ph.Ch.(A) 146, 446, 1930.
4) H.C.Blanck, Dissertation, Kiel, 1936.
5) H.C.Blanck u. K.L. Wolf, Zs.ph.Ch.(B), 33,139, 1936.
6) Ein absolutes Energiestufenschema wäre auf dem Wege über optisch bestimmte Spaltarbeiten und Ultrarot- und Ramanspektren zu gewinnen. Doch sind diese optischen Methoden auf komplizierte Moleküle noch nicht anwendbar. Vergl. Blanck, a.a.O.

Bei allen Bezugsmessungen ist es erforderlich, daß die eigentlichen Messungen in genau der gleichen Weise ausgeführt werden, wie die Eichmessungen, hier die Wasserwertbestimmungen. Wenn diese Bedingung in jeder Hinsicht erfüllt ist, kann man sogar einige Fehler begehen, z.B. die Hauptperiode abstreichen, ehe der Gang wieder konstant geworden ist, wenn man nur bei der Wasserwertbestimmung in der gleichen Weise abstreicht, wie bei der Messung.[1] Wenn die Bedingung genau gleicher Ausführung von Wasserwertbestimmung und Messung erfüllt ist und die Substanzen sauber sind, bleiben noch folgende Hauptfehlerquellen:

1. Temperaturablesung und Wägung
2. Der Verbrennungsvorgang
3. Der Wärmeaustausch.

1. Temperaturablesung und Wägung.

Temperaturbestimmung und Wägung lassen sich durch Wahl geeigneter Meßinstrumente für den vorliegenden Zweck fast beliebig genau machen. Die Abweichungen der einzelnen Messungen von einander werden viel mehr durch die Unsicherheit der anderen Faktoren bestimmt als durch Temperaturbestimmung und Wägung. Die Temperaturbestimmung konnte deshalb mit einem von der P.T.R. geeichten Beckmannthermometer mit $1/100^{\circ}$-Teilung geschehen. Die Temperatur konnte auf $0{,}0005^{\circ}$ geschätzt werden. Es erwies sich jedoch als notwendig, die Eichung zu vervollständigen, da sich mit den von der P.T.R. bestimmten Korrekturen zu große Freiheiten für die Interpolation zwischen den Eichpunkten ergaben. Deshalb wurde nach Kohlrausch[2] mit einem abgetrennten Faden für jeden Zehntelgrad die aus dem Kaliberfehler folgende Korrektur der Ablesung bestimmt. Bei dieser Eichung konnte gleichzeitig an dem abgetrennten Faden die Wirkung des Klopfens beim Hängenbleiben des Fadens untersucht werden. Es ergab sich, daß sich das Hängenbleiben nur bei einer ganz bestimmten und schwer einhaltbaren Frequenz und Stärke des elektrischen Klopfers verhindern ließ; dagegen konnte beim Klopfen von Hand mit einem gummiüberzogenem Glasstab das Hängenbleiben immer verhindert werden. Deshalb wurde dieses Verfahren bei den Messungen benutzt.

---

1) Diese Feststellung ist das Ergebnis einer probeweisen Berechnung einer Meßreihe. Von dieser Vereinfachung wurde jedoch kein Gebrauch gemacht.
2) F.Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik.

Die Wägung geschah mit einer Halbmikrodämpfungswaage mit der vollkommen ausreichenden Genauigkeit von 0,01 mg.

2. Der Verbrennungsvorgang.

Gezündet wurde mit einem Baumwollfaden von etwa 20 mg Gewicht, der an einen Platindraht von 0,1 mm Durchmesser angeknotet war. Die elektrische Zündwärme von 0,8 cal war konstant und konnte bei Eichmessung und Verbrennung vernachlässigt werden.

Bei einigen Probeverbrennungen in dem von Blanck benutzten Verbrennungstigel nach Verkade[1] konnte keine vollständige Verbrennung erreicht werden. Deshalb wurde ein auf das Sauerstoffeinleitungsrohr aufschiebbarer Platintigel von quadratischem Längsschnitt verwendet. Auch mit diesem Tigel konnten die schwer verbrennlichen Säuren oft noch nicht vollständig verbrannt werden; es wurden Rußspuren an den Stellen des Tigelbodens gefunden, an denen die Pille aufgelegen hatte. Deshalb gelangte ein aus zwei kreuzweise übereinandergelegten 1,5 mm breiten Platinbändern gefertigter Einsatz in den Tigel zur Verwendung. Die darauf liegenden Pillen verbrannten restlos.[2]

Die Prüfung auf CO geschah nach Berner mit Palladiumchlorür. Eine weitere Prüfung auf vollständige Verbrennung bestand in der Filtration der Sentina vor der Titration mit 1/14,8 n Sodalösung nach Roth.[3] Auch wenn kein Ruß und kein CO gefunden worden waren, wurde bisweilen auf dem Filter ein hellbrauner, teerartiger Rückstand beobachtet; Messungen mit positivem Teerbefund wurden verworfen. Eine derartige unvollständige Verbrennung eines Teiles der Substanz zu einem Produkt, das sich normalerweise der Beobachtung entzieht, ist vielleicht ein Grund für die häufig zu bemerkenden Abweichungen der Messungen verschiedener Autoren. Wenn bei jeder Einzelbestimmung der gleiche Bruchteil der Pille zu jenem Teer verbrennt, beträgt der Relativfehler innerhalb ganzer Meßreihen wohl nicht mehr als 0,02%; die Absolutwerte aber sind zu niedrig!

Der d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester mußte als Flüssigkeit verbrannt werden. Da er (wie die Bestimmung der Verdampfungs-

---

1) Verkade, Coops u. Hartmann, Rec. trav. chim. 44, 206, 1925.
2) Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die Pillen auf dem Einsatz in Höhe des Tigelrandes von allen Seiten dem Sauerstoff gleichmäßig zugänglich waren.
3) Roth, Thermochemie, Verl. Göschen, Berlin 1932.

wärme zeigt) bei 20° einen Dampfdruck von nur 10^{-3} mm hat, waren Verluste durch Verdampfen nicht zu befürchten. Die Flüssigkeit wurde deshalb in den Tigel gegeben und eine Pille von Benzoesäure als Hilfsubstanz mit Zündfaden in die Flüssigkeit gelegt. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde durch das Ergebnis bestätigt.[1)]

3. Der Wärmeaustausch.

Ein bei jeder Messung gleicher Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und der Umgebung findet nur statt, wenn im Kalorimetergefäß keine örtlichen Temperaturunterschiede eintreten. Deshalb wurde Wert auf wirksamste Rührung des Kalorimeterwassers bei gleichbleibender Hubzahl gelegt. Die Hubzahl wurde mit einem in der Institutswerkstatt gearbeiteten Umdrehungszähler einfachster Bauart beobachtet:[2)] die Drehung der Antriebswelle des Rührers wurde über zwei Zahnräder übersetzt und auf zwei an Hebelarmen angebrachte Schwunggewichte übertragen, deren von der Umdrehungszahl abhängige Höhe über der Ruhelage von einem Zeiger auf einer Millimeterteilung angezeigt wurde.

Die Korrektur für den Wärmeaustausch, die an der gemessenen Temperaturdifferenz angebracht wird, hängt von der Größe dieses Wärmeaustausches ab, für den die Abkühlungskonstante k ein Maß ist. Um die Abkühlungskonstante zu verkleinern, wurden Kalorimeter und Konvektionsschirm, die aus Kupfer waren, auf Hochglanz vernickelt. Dadurch wurden die Vorteile der guten Leitfähigkeit des Kupfers und der geringen Ausstrahlung des Nickels mit einander verbunden. Der Deckel des Kalorimeters wurde mit einer Filzauflage versehen, welche die Öffnungen für Thermometer, Rührer und Aufhängung auf das geringste Maß verkleinerte. Durch diese Maßnahmen konnte die Abkühlungskonstante gegenüber der der Blanckschen Anordnung um 45% verringert werden (von -0,00155 auf -0,00085). Bei diesen kleinen Abkühlungskonstanten erhob sich die Frage, ob das Durchleiten von Luft noch notwendig sei. Selbst wenn dadurch, daß keine Luft mehr durchgeblasen worden wäre, die Schwankungen der Abkühlungskonstanten von einer Messung zur ande-

---

1) Die auf den Gaszustand berechnete Verbrennungswärme des aktiven Körpers ist mit der aus der Verbrennungs- u. Sublimationswärme des festen Racemkörpers gewonnenen identisch.

2) Blanck hatte einen fabrikfertig erworbenen Tourenzähler verwandt, der im Betrieb verhältnismäßig viel Energie verbrauchte.

ren größer geworden wären, hätte das keinen größeren Fehler in der Temperaturkorrektur ergeben. Denn die Temperaturkorrektur betrug im Mittel $0{,}0025^{\circ}$. Das sind im allgemeinen 0,2% der zu messenden Temperaturdifferenz. Wenn die Temperaturdifferenz einen Fehler von 0,01% haben darf, kann die Temperaturkorrektur, da sie als Summand in die Temperaturdifferenz eingeht, einen Fehler von 5% haben, ohne daß dadurch die verlangte Genauigkeit von 0,01% überschritten würde. Weil die Abkühlungskonstante bei der Berechnung der Temperaturkorrektur als Faktor auftritt, darf sie also um 5% schwanken. Es wurde keine Luft mehr zwischen Kalorimeter und Konvektionsschild hindurchgeleitet. Die Abkühlungskonstante änderte sich überraschender Weise nicht[1]. Ihr mittlerer Fehler betrug bei der Wasserwertbestimmung 2% gegen 3% bei Blanck.

Die Berechnung der Korrektur für den Wärmeaustausch geschah nach Roth[2]. Die Berechnung ließ sich rein rechnerisch erheblich vereinfachen, wie an dem Beispiel von Roth erläutert sei:

Zahlenbeispiel. [3]

1,7465	$\bar{\vartheta}$	$\bar{\vartheta} - \bar{\vartheta}_1$	$K(\bar{\vartheta} - \bar{\vartheta}_1)$	$[K(\bar{\vartheta} - \bar{\vartheta}_1) - G_1]$	
1,754	1,750	+0,010	-0,00003	+0,00130	
1,977	1,865	+0,125	-0,00033	+0,00100	
2,235	2,105	+0,365	-0,00096	+0,00037	
2,460	2,350	+0,610	-0,00160		-0,00027
2,545	2,500	+0,760	-0,00200		-0,00067
2,700	2,625	+0,885	-0,00233		-0,00100
2,810	2,755	+1,015	-0,00266		-0,00133
2,820	2,815	+1,075	-0,00282		-0,00149
2,828	2,825	+1,085	-0,00285		-0,00152
2,833	2,831	+1,091	-0,00288		-0,00155
2,836	2,834	+1,094	-0,00288		-0,00155
2,8355	2,836	+1,096	-0,00288		-0,00155

Die Summe der positiven Korrekturen ist 0,00267, die der negativen 0,01093, die Differenz $-0{,}0085^{\circ}$. Statt der Berechnung der Korrektion für jedes einzelne Temperaturintervall und nachfolgender Summation der Einzelkorrekturen läßt sich bereits eine Summation der mittleren Temperaturen vornehmen. Wenn man in dem Beispiel vor den Multiplikationen jede senkrechte Reihe summiert,

---

1) Vergl. jedoch Frahm, Dissertation Würzburg, 1937. Dort stieg die Abkühlungskonstante bei einem kleinen Kalorimeter um 50%, als Luft durchgeleitet wurde.
2) Roth, Thermochemie, S.29.
3) Es bedeuten: $\bar{\vartheta}$ die mittlere Temperatur eines Intervalles; $\bar{\vartheta}_1$ die mittlere Temp. der Vorperiode; G_1 den Gang der Vorperiode; K Abkühlungskonstante.

braucht man nur je eine Multiplikation statt deren zwölf vorzunehmen. Man erhält für diesen Vorgang den allgemeinen Ausdruck

$$T_K = \sum_1^n t_K = \left[\sum_1^n \bar{\vartheta} - n\bar{\vartheta}_1\right]_K - n\,G_1$$

Diese bereits ganz erhebliche Vereinfachung ist bereits von Frahm[1] benutzt worden. Die Vereinfachung läßt sich aber noch weiter treiben, ohne daß die ursprüngliche Roth'sche Berechnung ihre Genauigkeit verliert.

Sind die Einzelablesungen der Hauptperiode

a b c d ..... m n

so wird bei der Berechnung der mittleren Temperaturen folgende Rechnung ausgeführt:

$$\frac{a+b}{2} \quad \frac{b+c}{2} \quad \frac{c+d}{2} + \ldots\ldots \frac{m+n}{2}$$

Statt diese Werte einzeln auszurechnen, kann man zunächst mit allgemeinen Zahlen wie folgt zusammenfassen:

$$\frac{1}{2}\left[a + 2b + 2c + 2d + \ldots\ldots 2m + n\right] =$$

$$= \frac{a+n}{2} + b + c + d + \ldots\ldots + m$$

Man braucht also nur die Thermometerablesungen selbst zu addieren und das Mittel aus der ersten und der letzten Ablesung zu bilden und gleichfalls zu addieren, um die gleiche Endsumme zu erhalten wie bei der Berechnung der mittleren Temperaturen und anschließender Summation. Diese Vereinfachung wird um so bemerkbarer, je länger man die Hauptperiode wählen muß.

Da die Beobachtung von Roth[2], daß die Temperaturkorrektion dem Gang der Nachperiode gleich oder ähnlich ist, bestätigt werden konnte, wurde nach einem einfachen Zusammenhang dieser beiden Größen auf empirischem Wege gesucht, nachdem eine größere Zahl von Messungen vorlag. Dabei stellte sich ein überraschend einfacher Zusammenhang zwischen dem Gang der Nachperiode und der nach Roth berechneten Temperaturkorrektur heraus. Es wurden die bei einer größeren Zahl von Messungen berechneten Temperaturkorrekturen als Ordinaten gegen den Gang der Nachperiode als Abszisse aufgetragen. Innerhalb der durch die Ablesegenauigkeit gegebenen Fehlergrenze liegen alle so erhaltenen Punkte auf einer Geraden, die sich durch die Gleichung

$$T_K = 16.7 \cdot G_2 - 0.0023$$

darstellen läßt. Es kann nun gezeigt werden, daß immer unter den Bedingungen, wie sie bei unseren Messungen geherrscht haben, sich die Temperaturkorrektur als solche einfache Funktion des Ganges der Nachperiode bestimmen lassen sollte.

---

1) Persönliche Mitteilung.
2) Roth, a.a.O.

Für die Temperaturkorrektur war die Gleichung

$$T_K = \sum_1^n t_K = \left[\sum_1^n \bar{\vartheta} - n\bar{\vartheta}\right] K - n G_1$$

erhalten worden. Bedeuten G_2 den Gang der Nachperiode und $\bar{\vartheta}_2$ die mittlere Temperatur der Nachperiode, so ist definitionsgemäß

$$K = \frac{G_1 - G_2}{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1}$$

Ferner kann man für $\sum_1^n \bar{\vartheta}$ annähernd setzen

$$\sum_1^n \bar{\vartheta} = n\bar{\vartheta}_2$$

da sich das Kalorimeter bei guter Rührung ja die längste Zeit der Hauptperiode auf einer Temperatur befindet, die der mittleren Temperatur der Nachperiode ähnlich ist. Dann erhält man

$$T_K = \left[n\bar{\vartheta}_2 - n\bar{\vartheta}_2\right] \frac{G_1 - G_2}{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1} - n G_1$$

Die Ausrechnung dieses Ausdruckes liefert

$$T_K = \frac{n\left[\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1\right]\left[G_1 - G_2\right] - n G \left[\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1\right]}{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1}$$

$$T_K = n G_2$$

Die Näherungsformel dagegen ist von der Form

$$T_K = n' G_2 - a$$

Die einzige bei einer exakten Berechnung unzulässige Vereinfachung bei der soeben durchgeführten Berechnung ist nun die, daß angenommen wurde, das Kalorimeter befinde sich während der längsten Zeit der Hauptperiode auf einer Temperatur, die der Temperatur der Nachperiode ähnlich sei. Denn wenigstens in den ersten Intervallen ist die Temperatur weit unter der mittleren Temperatur der Nachperiode. Nun unterscheidet sich die empirische Formel von der theoretischen um eine additive Konstante. Es kann also rechnerisch der Ausgleich für den bei der Annahme

$$\sum_1^n \bar{\vartheta} = n\bar{\vartheta}_2$$

begangenen Fehler durch diese Konstante geschehen. Das beweist offenbar, daß der Fehler bei obiger Annahme immer gleich groß ist. Er ist gewissermaßen eine Apparatekonstante. Das kann aber nur der Fall sein, wenn auch die Meßbedingungen immer konstant sind, vor allem Größe und Geschwindigkeit des Temperaturanstieges

in der Hauptperiode bei allen Messungen möglichst gleich sind. Der konstante Summand in der Näherungsformel wäre dann für den Wärmeaustausch innerhalb des Kalorimeters genau so charakteristisch wie die Abkühlungskonstante für den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung. Um die Brauchbarkeit der in Form ihrer graphischen Darstellung benutzten Formel zu prüfen, wurden für eine Meßreihe (Tabelle 10 im Anhang) die Korrekturen sowohl nach Roth, wie auch aus der Näherungsformel bestimmt, wobei sich hinreichende Bewährung der Näherungsformel ergab:

Tabelle 1

Nr.	Korrektur in Grad n.Roth	n.Formel
180	+0,0002	+0,0000
181	+0,0036	+0,0040
182	+0,0035	+0,0035
183	+0,0042	+0,0040
184	+0,0033	+0,0035

Die Sublimationswärmen wurden mit der von Weghofer[1] verbesserten Apparatur zur Bestimmung von Sublimationswärmen nach Volmer[2] und Trieschmann[3] gemessen. Wegen aller Einzelheiten über die Apparatur und die Ausführung der Messungen sei auf die Arbeiten der genannten Verfasser verwiesen. Der Fehler der angegebenen Sublimationswärmen beträgt $\pm$ 0,2 Kal/Mol.

III. Darstellung und Reinigung der Substanzen.

Um die Substanzen in einer der Genauigkeit der Meßmethode entsprechenden Reinheit zu erhalten, mußte bei der Reinigung von großen Mengen ausgegangen werden. Zur Darstellung größerer Mengen reiner Substanzen erwiesen sich die üblichen Darstellungsverfahren nur zum Teil als geeignet. Deshalb wurden entweder aus einer bereits angegebenen Bildungsweise ein Darstellungsverfahren

1) H.Weghofer, Dissertation, Halle 1938.
2) M.Volmer, Zs.ph.Ch.(B), Bodensteinfestband S.863.
3) H.G.Trieschmann, Dissertation, Kiel 1935.-

für größere Mengen entwickelt oder es mußte mit bisher nicht üblichen Darstellungsverfahren gearbeitet werden. Die Herstellung der Substanzen ist also etwas eingehender zu beschreiben. Bei den verschiedenen Ansätzen oder Reinheitsstufen sind die Nummern angegeben, durch die die betreffenden Substanzen bei der Messung (siehe Tab. 1-17 des Anhangs) bezeichnet sind.

d-Weinsäure pro analysi von Schering-Kahlbaum wurde zweimal in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Smp 167° (Nr.125-127). Für die Bestimmungen Nr.137-141 wurde die so behandelte Säure nochmals aus Wasser umkristallisiert. Smp 167°.

Traubensäure wurde durch katalytische Oxydation von Fumarsäure mit Natriumchlorat nach Hofmann[1] hergestellt. Unter Anwendung von nur einem Bruchteil der angegebenen Katalysatormenge wurde bei 60-70° oxydiert und das Calciumsalz der Traubensäure gefällt. Aus diesem wurde nach Hollemann[2] mit Schwefelsäure und Äthanol die Traubensäure frei gemacht. Die Reinigung geschah wie für die d-Weinsäure (Nr.121 bzw. 131-136) Smp 207°.

meso-Weinsäure wurde gleichfalls durch katalytische Oxydation von Maleinsäure (nach Hofmann) erhalten. Das Calciumsalz wurde getrocknet und gewogen und in der wässrigen Lösung der berechneten Menge Oxalsäure aufgeschlämmt. Nach zweistündigem Stehen auf dem Wasserbad war der Calcium-meso-tartratschlamm vollständig in Calciumoxalat verwandelt. Aus dem Filtrat kristallisierte nach kurzem Eindampfen reine meso-Weinsäure. Sie wurde zur Reinigung wie die vorigen Säuren behandelt. (Nr.128-130 bzw. 145-149) Smp. 155°.

d-Weinsäuredimethylester ließ sich nach dem Verfahren von Franckland und Aston[3] in hoher Ausbeute und guter Reinheit herstellen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man keinen Katalysator aus dem Ester zu entfernen braucht. Der Ester wurde zweimal im Vakuum destilliert und aus Äther umkristallisiert. Smp 51°. Nr.83-87. Für die Bestimmungen Nr. 152-156 wurde der Ester ein zweites Mal aus Äther umkristallisiert.

meso-Weinsäuredimethylester wurde nach Franckland und Aston hergestellt, zweimal im Vakuum destilliert und aus Äther-Aceton umkristallisiert. Smp. 113°. Nr.166-169. Ein anderer Teil wurde durch Veresterung mit Diazomethan gewonnen und aus Aceton umkristallisiert. Smp. 113°. Nr.163-164.

Traubensäuredimethylester von Schering-Kahlbaum wurde im Vakuum destilliert und aus Aceton umkristallisiert. Smp.89° Nr.90.

---

1) K.A.Hofmann, O.Ehrhart u. O.Schneider, B. 46, 1667, 1913.
2) Hollemann, Rec.trav.chim. 17, 80.
3) Franckland a. Aston, Jour.Chem.Soc. 79, 517, 1901.

Eine weitere Probe wurde in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Smp.89°. Nr.157-162.

d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester wurde zum Teil nach Purdie und Irvin[1], zum Teil nach Patterson und Patterson[2] gewonnen. Da nach einmaliger Vakuumdestillation keine Kristalle zu erhalten waren, wurden die Destillate vereinigt einer weiteren Vakuumdestillation unterworfen. Das Destillat erstarrte nach dem Einstellen in eine Kältemischung rasch und vollständig und schmolz dann bei 21-22°. Da sich der Schmelzpunkt nach weiterer zweimaliger Vakuumdestillation nicht mehr änderte, und Schmidt[3] von einem ähnlichen Verhalten berichtet, (vergl.auch die Analysen von Schmidt) ist anzunehmen,daß es sich bei dem vorliegenden Produkt nicht um eine unreine Substanz, sondern um eine andere Modifikation handelt, die auch Bodenheimer[4], Blanck[5] und Schmidt[3] in Händen hatten. Neben der von Purdie zuerst beschriebenen Modifikation vom Smp.51° existiert also noch eine zweite Modifikation vom Smp.22°. Nachdem die Verdampfungswärme bestimmt worden war, wurde der Ätherester als Flüssigkeit verbrannt. Das Ergebnis (siehe Seite 13) rechtfertigte die Annahme einer zweiten Modifikation.

meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester wurde nach Patterson und Patterson aus Silbermesotartrat hergestellt, im Vakuum destilliert und aus Äther umkristallisiert. Smp. 68°. Nr.174-179.

racem-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester wurde durch Übertragung des bereits bekannten[6] Verfahrens zur Methylierung von d-Weinsäure-dimethylester mit Silberoxyd und Methyljodid auf den Traubensäuredimethylester erhalten, im Vakuum destilliert und aus Äther umkristallisiert. Smp.38°. Zur Kontrolle des Schmelzpunktes des erstmalig dargestellten Körpers wurde eine zweite Probe über das Silbersalz der Traubensäure nach Patterson und Patterson hergestellt. Smp. 38°. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht nach weiterem Umkristallisieren.

Vor den Verbrennungen wurden die Säuren 5 Stunden bei 100° in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Die anderen Substanzen wurden mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid und festem Paraffin in Spanform aufbewahrt. Die meso-Weinsäure erwies sich als stark hygroskopisch. In einem

---

1) Purdie a. Irvin, Jour.Chem.Soc.79,57, 1901.
2) Patterson a. Patterson, Jour.Chem.Soc. 107, 154, 1915.
3) O.Th.Schmidt u. H.Zeiser, B. 67, 2120, 1934.
4) Nach Blanck.
5) Blanck, Dissertation.
6) Purdie a. Irvin, a.a.O.

Exsikkator über Wasser aufbewahrt, zerfloß sie nach kurzer Zeit, um dann als Hydrat zu erstarren. Auf einer empfindlichen Waage kann die Gewichtszunahme der wasserfreien Substanz an der Luft verfolgt werden.

Als Eichsubstanz wurde Benzoesäure von Schering-Kahlbaum, geprüft von Roth, mit einer spez. Verbrennungswärme von 6318 cal/g für die Bestimmungen Nr.62-74 benutzt. Für die Bestimmungen 113-120 wurde eine zweite Probe gleicher Herkunft mit der spez.Verbrennungswärme 6324 cal/g benutzt. Als Hilfsubstanz wurde Paraffinöl nach Roth von Merck mit einer spez. Verbrennungswärme von 10 941 cal/g genommen.

Bernsteinsäure reinst wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert. Smp.186°. Sie wurde verbrannt, da über die Absolutwerte hier immer noch keine Klarheit besteht.

IV. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Einzelmessungen sind in den Tabellen 1-17 des Anhangs am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Die gemessenen Verbrennungswärmen der festen bzw. flüssigen Stoffe sind zusammen mit den älteren Messungen in Tabelle 2 aufgeführt. Sie gelten alle für konstanten Druck.

Tabelle 2.

Gemessene Verbrennungswärmen in Kal/Mol [1)]

Substanz	Berthelot	Stohmann	Ossipow	Berner I	Berner II	Verkade	Blanck	Dunken
I_d	281,1	261,7	-	-	-	275,3	280,2	280,8
I_r	-	-	278,7	-	-	273,2	276,7	275,7
I_m	-	-	277,6	-	-	276,0	280,7 276,1	280,2
II_d	-	-	619,5	621,5	618,3	-	622,6	619,8
II_r	-	-	618,4	621,0	617,3	-	619,7	618,4
II_m	-	-	-	622,9	617,8	-	-	619,6
III_d (fl)	-	-	-	-	-	-	-	966,2
III_r	-	-	-	-	-	-	-	965,3
III_m	-	-	-	-	-	-	957,8	954,9
B	Luguin 357,0	-	-	-	-	357,1	358,7	358,5

1) Ausführliche Literaturangaben bei Blanck, a.a.O.

Es bedeuten:	I-Säuren	d-aktiv
	II-Ester	r-racem
	III-Ätherester	m-meso
	B-Bernsteinsäure	fl-flüssig

Wegen der Abweichungen der Absolutwerte untereinander sei auf die Arbeit von Blanck verwiesen. Zur Erörterung der vorliegenden Probleme werden nur die eigenen Werte herangezogen, da erfahrungsgemäß nur dann, wenn innerhalb einer geschlossenen Stoffgruppe alle Untersuchungen unter den gleichen Bedingungen vom gleichen Bearbeiter ausgeführt wurden, die relative Meßgenauigkeit voll ausgenutzt werden kann. In der vorliegenden Arbeit ist - was besonders wichtig erscheint - in der gleichzeitigen Bestimmung der Verbrennungswärme für den Gaszustand der aktiven Substanz und ihres Racemates dadurch eine unmittelbare Überprüfung der Meßgenauigkeit gegeben, daß auf zwei von einander unabhängigen Wegen die Verbrennungswärme des gleichen Moleküles bestimmt wird. Denn im Gaszustand gibt es, wenn keine Assoziation im Dampf vorliegt, keinen Energieunterschied mehr zwischen einem Gemisch zweier optischer Antipoden und einer der reinen Komponenten. Für beide, das Gemisch und die Komponente muß man, wenn auf den Dampfzustand bezogen wird, die gleiche Verbrennungswärme erhalten; und das ist bei unseren Messungen der Fall. Da auch die von Weghofer[1] mit der gleichen Apparatur und Methode bestimmten Verbrennungswärmen mit den Verbrennungswärmen anderer Verfasser gut übereinstimmen, dürfen unsere Werte innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen als Absolutwerte anzusehen sein.

In Tabelle 3 sind die inneren Sublimationswärmen zusammengestellt und die Schmelzpunkte angegeben, welche von einer Substanz zur anderen sich in der gleichen Richtung verändern, wie die Sublimationswärmen. Die Werte sind zum Teil von den früher von Blanck mit der gleichen Apparatur bestimmten Wärmen verschieden; dabei ist den neueren Werten endgültige Bedeutung beizulegen, da diese Werte mit der verbesserten Trieschmann'schen Apparatur[2] gemessen sind, während die von Blanck mit der alten Trieschmann'schen Apparatur ausgeführten Messungen mehr orientierenden Charakter tragen sollten.

---

1) Weghofer, a.a.O.
2) Weghofer, Dissertation.

Tabelle 3.

Innere Sublimationswärmen in Kal/Mol
und Schmelzpunkte.

Substanz	S_i	Smp.
II_d	20,5	51°
II_r	22,1	89°
II_m	22,9	113°
III_d	12,7[1)]	(22°)
III_r	13,8	38°
III_m	17,7	68°

Aus diesen Verbrennungs- und Sublimationswärmen und den bisher bekannt gewordenen Schmelz-, Lösungs- und Verdampfungswärmen lassen sich nun die auf CO_2 und H_2O als Nullniveau bezogenen Energieinhalte für die verschiedenen Zustände wie folgt berechnen:

Tabelle 4.

Energieinhalte für verschiedene Zustände.
In Kal/Mol.

Substanz	I_d	I_r	I_m	II_d	II_r	II_m	III_d	III_r	III_m
fest	280,8	275,7	280,2	619,8	618,4	619,6		965,3	954,9
flüssig	-	-	-	624,5	624,7	-	966,2	-	-
gelöst in H_2O	284,5	281,4	283,0	622,5	621,8	623,3	-	-	-
in Alkohol	-	-	-	625,5	-	626,5	-	-	-
gasförmig	-	-	-	640,3	640,5	642,5	978,9	979,1	972,6

Die bei der Berechnung benutzten Verdampfungs-, Schmelz- und Lösungswärmen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

1) Verdampfungswärme.

Tabelle 5.

Verdampfungs-, Schmelz- und Lösungswärmen in Kal/Mol.

Substanz						
Lösungswärme Wasser	3,7[1]	5,7[2]	2,8[1]	2,7[3]	3,4[3]	3,7[3]
Alkohol	-	-	-	5,7[3]	-	6,9[3]
Verdampfungswärme	-	-	-	16,3[4]	16,3[4]	-
Schmelzwärme	-	-	-	4,7[5]	6,4[5]	-

V. Ergebnisse.

1. Innere Ordnung.

Moleküle von meso- und aktiver Form enthalten die gleichen Gruppen in verschiedener Anordnung. Irgendwelche Unterschiede zwischen beiden Molekülarten können also nur durch die verschiedene Anordnung der Substituenten im Moleküle entstehen. Bestände vollkommen freie Drehbarkeit um die Bindung der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome, so kämen bei aktiver und meso-Form alle Substituenten im Mittel gleich lange über alle anderen Substituenten zu stehen. Deshalb wird bei freier Drehbarkeit kein Unterschied im Dipolmoment und im Energieinhalt von beiden Formen festzustellen sein, obwohl solche Unterschiede von Molekül zu Molekül vorhanden sind. Die Momentmessungen haben nun Unterschiede in den Momenten beider Formen ergeben. Die freie Dreh-

1) Wassermann, Zs.ph.Ch.(A) 146, 446, 1930.
2) Perkin, Jour.Chem.Soc. 51, 362, 1887. Nach Wassermann ist der Wert unsicher, infolgedessen auch der damit berechnete Energieinhalt in Tab.4.
3) Berner, a.a.O.
4) Groh, B.45,1442, 1912.
5) Als Differenz von Sublimations- und Verdampfungswärme berechnet. Tamann, Zs.ph.Ch. 87, 362, 1914 hat 3,8 und 6,3 Kal/Mol gemessen, doch dürften diese Werte wegen der benutzten indirekten Methode unsicher sein.

barkeit besteht also nicht; sie ist behindert oder aufgehoben. Wenn aber das der Fall ist, können die beiden Formen nicht mehr den gleichen Energieinhalt haben.

Nun können bei der meso-Form alle Substituenten einer Molekülhälfte gleichzeitig in Transstellung zu den gleichen Substituenten der anderen Molekülhälfte zu stehen kommen. Wenn die Substituenten also etwa alle gleichgerichtete Momente haben und die innermolekularen Dipolrichtkräfte, die in diesem Falle Abstoßung bewirken, die Dispersionskräfte überwiegen, so wird die Translage aller Substituenten eine Lage kleinster potentieller Energie sein. Anders bei einem aktiven Molekül ! Wenn hier zwei Substituenten in Translage gedreht werden, kommen die anderen beiden Paare von Substituenten in eine angenäherte Cislage zu einander. In dieser Lage wird das Molekül also mehr potentielle Energie haben, als der Translage der meso-Form entspricht. Es sind also bei einem meso-Molekül der beschriebenen Art ein kleineres Moment und ein kleinerer Energieinhalt als bei einem aktiven Molekül zu erwarten. Die Messungen an den verätherten Weinsäureestern bestätigen diese Folgerungen. Die Momente[1] und die Energieinhalte im Gaszustand sind

	μ (10^{-18} e.s.E.)	Q_D (Kal/Mol)
d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	3,13	979,0
meso- " "	2,83	972,6

Im Gegensatz zu diesem "Normalfall" liegen bei den Estern die entsprechenden Werte für die beiden Stereoisomeren gerade umgekehrt:

	μ (10^{-18} e.s.E.)	Q_D (Kal/Mol)
d-Weinsäuredimethylester	2,91	640,4
meso- " "	> 2,91	642,5

Schon früher[2] ist die innere Assoziation als Ursache für diesen scheinbaren Widerspruch herangezogen worden, ohne daß jedoch nähere Angaben darüber gemacht werden konnten, wie die innere

---

1) Bodenheimer, a.a.O.
2) Bodenheimer, a.a.O.

Assoziation mit den Momentwerten und den Energieinhalten quantitativ zusammenhängen solle. Die Kenntnis des Energieinhaltes der freien Moleküle gibt uns nun die Möglichkeit zu eingehenderen Betrachtungen.

Alkohole und Fettsäuren neigen stark zur Assoziation, zur Bildung von Übermolekülen; Ester, Kohlenwasserstoffe und dergl. tun das nicht. Die starke Assoziationsfähigkeit ist an das Vorhandensein von Hydroxyl-Gruppen gebunden[1]. In einem Weinsäureester-Molekül sind nun zwei freie OH-Gruppen vorhanden. Diese können in gegenseitiger Cisstellung sich antiparallel einstellen und somit sehr stark miteinander "reagieren".[2]

Durch diese innermolekulare Assoziation ist die Drehbarkeit vollkommen aufgehoben, und die übrigen Molekülteile werden in bestimmten Lagen zu einander festgehalten. Bei dem aktiven Ester stehen dann die $COOCH_3$-Gruppen in Halbtranslage, sie sind weiter von einander entfernt und bilden einen größeren Winkel mit einander, als die in Cislage befindlichen $COOCH_3$-Gruppen des meso-Esters. In den Abbildungen 1 und 2 sind diese Lagebeziehungen, die am besten am Modell studiert werden, verdeutlicht[3]. Bei dem aktiven Ester sind nun aber noch die $COOCH_3$-Gruppen frei drehbar. Bei dem meso-Ester sind dagegen die beiden $COOCH_3$-Gruppen infolge rein sterischer Hinderung (in der Abbildung an der Überschneidung der beiden O-Atome kenntlich) und kraftmäßiger Einwirkung gegenseitig festgelegt und können nicht mehr rotieren. Nach Wolf[4] sollten bei den Molekülen der untersuchten Art Rotationsisomere möglich sein, die sich durch verschiedenen Azimut der beiden Molekülhälften gegeneinander unterscheiden und deren Stabilität sich nach der Tiefe der den verschiedenen Azimuten zukommenden Potentialmulden richtet. Nach Weygand[5] können die polymorphen Modifikationen, von denen beim d-Weinsäuredimethylester drei bekannt sind, als Rotationsisomere aufgefaßt werden. Durch die innere Assoziation der OH-Gruppen bei den Estern ist nun offensichtlich eine im Vergleich zu den anderen möglichen besonders

---

1) Frahm, Dissertation, findet für die Restvalenz-Bindungsfestigkeit bei aliphatischen Alkoholen 8 Kal/Mol OH, für ein Keton dagegen nur 3,1 Kal/Mol CO.
2) Ob die starke Assoziation der OH-Gruppen außer durch reinen Richteffekt noch durch eine Störung der normalen Ladungsverteilung oder einen Resonanzaustauscheffekt (Hydrogenbound) verursacht wird, sei mit Briegleb (Zwischenmolekulare Kräfte, Stuttgart, 1937) dahingestellt.
3) Diese Ansichten der Moleküle entstehen durch Projektion aller Atome auf eine Ebene, die durch die OH-Gruppen und die asymmetrischen C-Atome gelegt wird.
4) K.L. Wolf, Leipziger Vorträge 1931.
5) C. Weygand, Zs.ges.Nat. 1, 322, 1935.

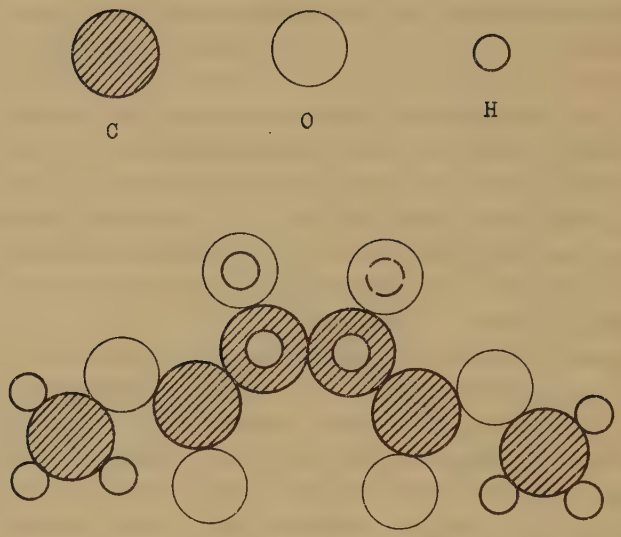


Abb. 1. d-Weinsäuredimethylester

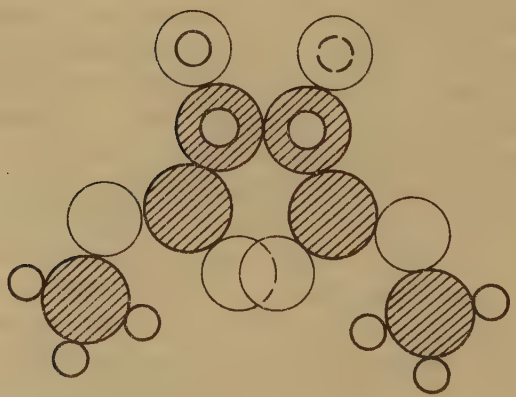


Abb. 2. meso-Weinsäuredimethylester

tiefe Potentialmulde gegeben, so daß (bei den Temperaturen, bei denen gemessen wurde) praktisch alle Moleküle in der Form eines einzigen Rotationsisomeren vorliegen. Da diese Feststellung sich auf den Gaszustand bezieht, können erst recht nicht die festen Modifikationen Rotationsisomere sein. Durch die Drehbarkeit der

$COOCH_3$-Gruppen, die im Vergleich zu der Drehbarkeit um die Bindung der beiden asymmetrischen C-Atome als Achse als Drehbarkeit 2.Ordnung bezeichnet sei, ist aber die Möglichkeit des Auftretens von Rotationsisomeren 2. Ordnung gegeben; und diese können sehr gut im festen Zustand in Form polymorpher Modifikationen stabil sein, während bereits in der Schmelze die Rotation der $COOCH_3$-Gruppen angeregt ist. Bei dem meso-Weinsäuredimethylester sind nicht einmal Rotationsisomere 2.Ordnung möglich,weil, wie gezeigt worden ist, hier die $COOCH_3$-Gruppen nicht mehr drehbar sind. Tatsächlich ist der meso-Weinsäuredimethylester nur in e i n e r Modifikation bekannt. Auf diese Zusammenhänge, die bereits auf zwischenmolekularen Auswirkungen des innermolekularen Ordnungszustandes beruhen, wird in einem besonderen Abschnitt noch näher eingegangen werden.

Aus den energetischen Unterschieden der beiden Ester war gefolgert worden, daß deren Moleküle in je e i n e r bestimmten sterischen Anordnung vorliegen. Unter diesen Annahmen ist es möglich, das Dipolmoment der beiden Ester zu berechnen. Die OH-Gruppen liefern wegen ihrer unpolaren Absättigung[1] keinen Beitrag zum Gesamtmoment der Moleküle. Vernachlässigt man das sicher sehr kleine Moment der C-H-Bindung, so bestimmen nur die $COOCH_3$-Gruppenmomente das Gesamtmoment. Als Moment der $COOCH_3$-Gruppe wird $1{,}69 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. angegeben[2]. Im d-Weinsäuredimethylester bilden die $COOCH_3$-Gruppen den gleichen Winkel mit einander, wie zwei Substituenten an einem C-Atom, nämlich 110°. Das ergibt ein Gesamtmoment von $2{,}0 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Bodenheimer hat gemessen $2{,}9 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Berücksichtigt man,daß das Moment der $COOCH_3$-Gruppe stark von dem Säurerest abhängt und der angegebene Wert nur ein Mittelwert ist, so ist die Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Moment hinreichend.Daß der gemessene Wert eher etwas größer als der berechnete ist, würde dafür sprechen, daß die Molekülhälften mit verhältnismäßig kleiner Amplitude schwingen. Die Momentmessung steht auf jeden Fall mit den obigen Überlegungen in hinreichender Übereinstimmung.[3]

Das Moment des meso-Esters berechnet sich bei einem Winkel von

---

1) Als innermolekulares Gegenstück der unpolaren Assoziation bei den Alkoholen. Vergl. die eingangs zitierte Arbeit von Wolf-Frahm-Harms.

2) Fuchs-Wolf, Dielektrische Polarisation, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd.6,I.

3) Die entassoziierende Wirkung des Lösungsmittels besteht natürlich auch im Falle innermolekularer Assoziation. Schon aus diesem Grunde ist keine exakte Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Moment möglich.

40^{o} zwischen den beiden Gruppen zu $3{,}2 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Leider ist das Moment wegen der geringen Löslichkeit des Esters in unpolaren Lösungsmitteln nicht unmittelbar gemessen worden. Aus den Messungen der Ultraviolettabsorption folgt jedoch, daß es größer als das Moment des aktiven Esters sein muß.[1)]

Die Messungen an den Isomerenpaaren liefern nun eine zwar noch nicht exakt durchführbare, aber grundsätzlich mögliche Methode, den Verlauf der Potentialkurve zwischen Molekülteilen experimentell zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß keine innere Assoziation stattfindet, kann man nämlich die Molekülhälften eines meso-Moleküles so um die mittlere C-C-Bindung drehen, daß die $COOCH_3$-Gruppen in eine Lage zu einander kommen, die nach Winkel und Entfernung der Lage ähnlich ist, die die beiden Gruppen in einem aktiven Molekül einnehmen. Dabei erhält man gewissermaßen ein meso-Molekül mit dem Moment und dem Energieinhalt eines aktiven Moleküles. Die Arbeit, die bei der Drehung geleistet werden muß, ist gleich der Differenz der Energieinhalte der beiden Moleküle, und die Abhängigkeit der Arbeit von dem Winkel, um den gedreht werden muß, ist eben das fragliche Stück der Potentialkurve.

Bei Molekülen mit innerer Assoziation dagegen kann man aus dem Energieunterschied von meso- und aktiver Form und den gemessenen Dipolmomenten die Momente lokalisieren, falls das Gesamtmoment durch einfachere polare Gruppen gebildet wird, als in den untersuchten Molekülen vorhanden sind.[2)]

2. Innerer und zwischenmolekularer Ordnungszustand.

Einleitend war darauf hingewiesen worden, daß enge Beziehungen zwischen dem innermolekularen und dem zwischenmolekularen Ordnungszustand bestehen müssen. Auf Grund unserer Meßergebnisse lassen sich nun diese Zusammenhänge genauer verfolgen. Bei den Estern sind die OH-Gruppen i n n e r h a l b des Moleküles abgesättigt. Sie können also kraftmäßig keinen Beitrag mehr zur zwischenmolekularen Ordnung liefern. Diese wird vielmehr im wesentlichen nur noch durch die $COOCH_3$-Gruppen bewirkt. Wenn

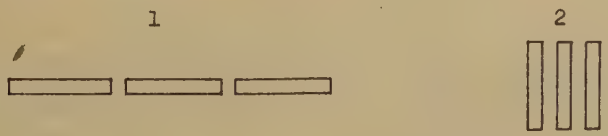
---

1) Bodenheimer, Dissertation, Kiel 1931.
2) Vergleiche dazu auch die Dissertation von H.G.Trieschmann, Kiel, 1935.

diese Gruppen sich in dem meso-Ester nahe bei einander befinden, so ist erstens das Gesamtmoment größer und zweitens ist bei der Anlagerung eines zweiten Moleküles die Möglichkeit zur Bildung einer besonders stabilen Viereranordnung gegeben. Bei dem aktiven Ester mit dem kleineren Moment sind demnach auch die kleineren zwischenmolekularen Kräfte zu erwarten, was durch die Größe der Sublimationswärmen bestätigt wird:

	Si
II_d	20,5
II_m	22,9

Anders ist es jedoch bei den verätherten Estern. Hier hat die aktive Form mit dem größeren Moment die kleinere Sublimationswärme. Wenn man aber bedenkt, daß bei der meso-Form mit dem kleineren Moment die polaren Gruppen sich in Transstellung zu einander befinden, also gewissermaßen auseinandergespreizt sind, so daß die Partialdipole als selbständige Dipole wirken und aus rein sterischen Gründen zugänglicher sind, so ist das kein Widerspruch zu den Verhältnissen, wie sie bei den Estern zur Erklärung herangezogen wurden. Es ist vielmehr den Estern und den Ätherestern gemeinsam, daß der Einfluß der Anordnung der Substituenten den Einfluß der Größe des Gesamtmomentes so überwiegt, daß bei beiden Substanzgruppen die aktive Form die kleineren zwischenmolekularen Kraftwirkungen entfaltet. Bei dem meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester liegen die polaren Gruppen nun gar noch so, daß bei Anlagerung eines zweiten Moleküles gleichgerichtete Momente von verschiedenen Molekülen entfernter von einander zu liegen kommen, als bei der aktiven Form. Das heißt aber, daß die Assoziationszentren an den Enden der Moleküle liegen, die Moleküle also zur Kettenassoziation neigen: bei der Anlagerung eines zweiten Moleküles an ein schon vorhandenes wird mehr Energie frei, wenn diese Anlagerung nach Schema 1 erfolgt, als bei Anlagerung nach Schema 2.



Da diese Folgerung aus den Sublimationswärmen gezogen wurde, gilt die Feststellung von Kettenassoziation für den festen Zustand. Es ist leicht abzusehen, wie Kettenassoziation sich auf die Ordnung des festen Zustandes auswirkt. Wächst ein Kristall von meso-

Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester in einer übersättigten Lösung, so wird die Assoziationsenergie als Anlagerungsenergie im Sinne Kossels[1] erscheinen. Senkrecht zu der Kristallfläche, in welcher die Anlagerung nach dem Schema 1 erfolgt, wird demzufolge die größte Wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten sein. Wenn die Energie, die bei der Anlagerung nach dem Schema 1 erfolgt, erheblich größer ist, als die Energie für den anderen Vorgang, so wird dementsprechend die Wachstumsgeschwindigkeit in der einen Richtung sehr viel größer sein als in der anderen. In der Tat kann man den meso-Körper leicht in zentimeterlangen Kristallnadeln erhalten. Die Richtung der Kettenassoziation ist also mit der Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit und der Achse der Kristallnadeln identisch.[2]

Wenn Weygand[3] annimmt, daß Polymorphie ganz allgemein durch verschiedenen Assoziationsgrad- und Typus (Assoziationsstärke und -form) zu erklären ist, und bei den Weinsäureestern Rotationsisomerie die Polymorphie bedingt, so ist damit ein weiterer hierher gehöriger Zusammenhang aufgezeigt; denn Rotationsisomerie ist eine Folge innermolekularer Ordnung, Assoziationsstärke und -form beschreiben die zwischenmolekulare Ordnung.

Die Annahme, daß die Modifikationen der Weinsäureester Rotationsisomere zweiter Ordnung sind, gestattet eine ungezwungene Erklärung der Tatsache, daß vom d-Weinsäuredimethylester drei, vom Traubensäuredimethylester zwei und vom meso-Weinsäuredimethylester nur eine Modifikation existieren. Beim d-Weinsäuredimethylester sind die $COOCH_3$-Gruppen drehbar. Im Kristall werden sie durch den Einfluß der Nachbarmoleküle in verschiedenen Lagen kleinster potentieller Energie festgehalten. Beim Traubensäuredimethylester sind jeweils ein d-Molekül und ein l-Molekül stärker assoziert, als zwei d-Moleküle in dem aktiven Ester. Das folgt aus den Sublimationswärmen:

	Si
II_d	20,5
II_r	22,1

1) Kossel, Leipziger Vorträge, 1928.
2) Gyulai (Zs.f.Krist. 91,142,1935) hat an Kristallwachstumsversuchen gezeigt, daß Natrium- und Kaliumchlorid unter besonderen Bedingungen als Nadeln erhalten werden können, deren Achse mit der Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit bei den normalen Würfelkristallen übereinstimmt. Daß auch Nebenvalenzketten als Kristallbausteine auftreten, und nicht nur Hauptvalenzketten wie bei der Cellulose (Meyer, Zs.angew.Ch.41,935, 1928) und dem nadelförmigen Schwefeltrioxyd (Hägg, Zs.ph.Ch. 1937) hat Hertel (Zs.ph.Ch. (B) 7,188,1930) gezeigt.
3) C.Weygand, a.a.O. und Zs.ges.Nat.3,404,1937.

Dadurch tritt rein kraftmäßig das gleiche zwischen zwei Molekülen ein[1], was beim meso-Ester zwischen zwei Molekülhälften eintritt: eine gegenseitige Festlegung der $COOCH_3$-Gruppen und damit Beschränkung der Zahl der Rotationsisomeren. Wenn also auch keine genauen Zahlen darüber angegeben werden können, wieviele Rotationsisomere bzw. Modifikationen bei jeder der Substanzen möglich sind, so kann doch eindeutig festgestellt werden, daß die Zahl der Möglichkeiten beim meso-Ester gleich eins, bei dem aktiven Ester sicher am größten, und bei dem Racemat kleiner als bei der aktiven Form ist. An diesem Beispiel ist sehr gut zu erkennen, wie im Molekül die gleichen Restvalenzkräfte wirken, wie zwischen den Molekülen, in diesem Fall sogar mit dem gleichen Erfolg, nämlich der Beschränkung der Anzahl der Rotationsisomeren.

Bisher ist oft nach einem Zusammenhang zwischen dem chemischen Bau der Moleküle und dem Bau der Kristalle gesucht worden. Der Erfolg ist oft ausgeblieben. Denn man hat immer nach Zusammenhängen zwischen dem rein räumlichen Bau der Moleküle und dem Bau der Kristalle gesucht, also rein geometrischen Packungseffekten, wo man nach den Zusammenhängen zwischen dem Kraftfeld der Moleküle und dem durch dieses Kraftfeld gestaltetem Zusammenbau der Moleküle zum Kristall fragen muß.

3. Energieinhalt und Reaktionsfähigkeit.

Es gibt eine große Reihe von chemischen und physikalischen Eigenschaften, in denen sich die Weinsäureisomeren und deren Derivate unterscheiden. Hier seien nur genannt: die verschiedene Farbe mit den Isomeren bereiteter Fehlingscher Lösungen[2], verschiedene Löslichkeiten, die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze und anderes mehr. Alle diese Unterschiede ließen sich vielleicht durch den verschiedenen Energieinhalt erklären. Hier seien nur zwei besonders krasse Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit von meso- und d-Weinsäuredimethylester betrachtet.

Verestert man die Weinsäuren in ätherischer Lösung mit Diazomethan, so liefert d-Weinsäure nach Schmidt[3] den d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester. Meso-Weinsäure dagegen liefert in

---

1) Vergleiche hierzu vor allem den Abschnitt: Symmetriedeformation durch zwischenmolekulare Kräfte bei Molekülen mit drehbaren Gruppen. Bei Briegleb u. Lauppe, Zs.ges.Nat.3,134,1937.
2) Byk, Zs.ph.Ch. 49,68,1904.
3) Schmidt u. Zeiser, B.67, 2120, 1934.

kurzer Zeit quantitativ den Dimethylester in hoher Reinheit. Eine Reaktion des Diazomethans ist auch nach tagelangem Stehen des Reaktionsgemisches nicht feststellbar. Aus Tabelle 4 entnimmt man, daß der meso-Ester in Alkohol einen um 1 Kal höheren Energieinhalt als der aktive Ester besitzt. Als Differenz von Sublimations- und Lösungswärme berechnet sich die Solvatationswärme in Alkohol für den d-Ester zu 14,8 und für den meso-Ester zu 16,0 Kal. Nimmt man für die in Äther gelösten Substanzen ähnliche Solvatationsverhältnisse an,wie in Alkohol, so sind die Verschiedenheiten in diesen Energiewerten sicher mit den Verschiedenheiten in den Reaktionen in Zusammenhang zu bringen. Es kann z.B. der meso-Ester mit der stärkeren Solvatation durch eben diese Solvatation durch die angelagerten Lösungsmittelmoleküle vor dem weiteren Angriff durch Diazomethan geschützt sein.

Bei der Methylierung der Ester mit Methyljodid und Silberoxyd ergab sich ein weiterer Unterschied in der Reaktionsweise der Ester. Unter sonst gleichen Bedingungen liefert der meso-Ester fast quantitativ Oxalsäuredimethylester[1] in einer Zeit, in welcher der aktive Ester noch nicht vollständig veräthert ist. An dieser oxydierenden Spaltung ist sicher bei mindestens einer Stufe der Reaktion das stärker solvatisierte Lösungsmittel Methyljodid selber beteiligt, und der höhere Energieinhalt des meso-Esters begünstigt sicher die Spaltung. Auch rein sterische Gründe, wie die Zugänglichkeit der zu spaltenden Bindung, mögen eine Rolle spielen. Das im Einzelnen zu unterscheiden ist nicht möglich. Doch dürften Erklärungen unterschiedlicher Reaktionsweisen in der hier versuchten Art aus dem Energieinhalt und dem Zustand der Substanzen in Lösung möglich sein.

VI. Zusammenfassung und Schluß.

Es wurden von dem aktiven und dem meso-Weinsäuredimethylester und den entsprechenden Dimethoxybernsteinsäure-dimethylestern aus den Verbrennungswärmen für den festen bzw. flüssigen Zustand und den Sublimations- bzw. Verdampfungswärmen die Energieinhalte der Moleküle im Gaszustand bestimmt. Aus den Energieunterschieden der aktiven und meso-Formen wurden genaue Aussagen über den inneren

1) Nach dem Schmelzpunkt und der spez.Verbrennungswärme identifiziert.

Ordnungszustand der Moleküle der untersuchten Substanzen gewonnen. Bei allen Verbindungen konnten die Auswirkungen der inneren Ordnung der Moleküle auf den zwischenmolekularen Ordnungszustand verfolgt und enge Beziehungen zwischen beiden Ordnungszuständen festgestellt werden. Darüber hinaus wurde eine Erklärung rein chemischer Unterschiede der Isomeren aus ihren sterischen und energetischen Unterschieden abgeleitet.

Anhang.

Einzelmessungen.

Es bedeuten:

g Gramm Substanz in Luft
T korrigierte Temperaturdifferenz
ko Korrektur für den Faden
W Wasserwert bezogen auf Verbrennungsprodukte
w Wasserwert für 25 atü und 20°, korrigiert für die spezifischen Wärmen der Verbrennungsprodukte
k Abkühlungskonstante
G Gewicht der Hilfsubstanz
C gesamte entwickelte Wärmemenge
q spezifische Verbrennungswärme für konstantes Volumen
Q_p Verbrennungswärme eines Mols bei konstantem Druck bei 25 atü
K korrigierte Wärmemenge
In den Tabellen 12-17 bedeuten
T absolute Temperatur
2ß Ausschlagswinkel des Spiegels
S_a äußere Sublimationswärme

Tabelle 1.

Wasserwertbestimmung

Nr.	g	T	ko	W	w	k
62	0,57435	1,4765	9,4	2464,1	2463,9	-0,00081
64	0,69777	1,7930	9,1	2464,0	2463,9	-0,00097
68	0,62097	1,5955	9,9	2464,4	2464,2	-0,00081
69	0,60107	1,5460	10,0	2462,9	2462,7	-0,00081
71	0,62080	1,5955	10,2	2464,6	2464,5	-0,00078
74	0,61705	1,5820	11,5	2464,6	2464,4	-0,00082
113	0,71865	1,8470	8,2	2465,0	2464,7	-0,00083
115	0,57280	1,4730	8,2	2465,0	2464,7	-0,00091
117	0,61770	1,5890	7,8	2464,2	2463,0	-0,00092
118	0,64750	1,6655	7,4	2464,0	2463,8	-0,00087
119	0,80960	2,0820	7,4	2463,8	2463,7	-0,00081
120	0,63280	1,6255	8,2	2466,5	2466,3	-0,00090

w = 2464,1 cal/grad k = -0,00085 ± 0,00002

mittlerer Fehler ± 0,26 cal/grad = 0,01 %

Tabelle 2.

Bernsteinsäure

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
195	0,52750	0,12030	1,1880	2464,4	2927,7	1603,5	3039,8
196	0,66117	0,12835	1,3880	2464,4	3420,6	2008,5	3037,8
198	0,56810	0,16149	1,4210	2464,4	3501,9	1727,2	3040,3
199	0,61635	0,17307	1,5320	2464,4	3775,5	1874,1	3040,6
200	0,60768	0,13980	1,3735	2464,4	3384,9	1846,7	3038,9

q = 3039,5 cal/g

mittlerer Fehler ± 0,5 cal/g = 0,02 %

Q_p = 358,5 ± 0,1 Kal/Mol

Tabelle 3.

Traubensäure

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
121	0,90510	0,09580	1,1045	2464,6	2722,0	1667,0	1843,8
131	1,29450	0,25190	2,0860	2464,8	5141,2	2377,0	1836,4
132	1,14595	0,25270	1,9840	2464,6	4889,6	2116,6	1847,3
133	1,01635	0,23310	1,8003	2464,6	4436,8	1879,0	1848,7
135	1,0698	0,18980	1,6440	2464,6	4051,6	1966,0	1837,7
136	1,0229	0,21945	1,7435	2464,6	4297,0	1887,0	1844,7

q = 1843,1 ± 1,9 cal/g

mittlerer Fehler ± 1,9 cal/g = 0,07 %

Q_p = 275,7 ± 0,3 Kal/Mol

Tabelle 4.

d-Weinsäure

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
125	1,2267	0,15670	1,6350	2464,7	4029,8	2306,7	1880,4
126	1,0328	0,17040	1,5485	2464,6	3816,4	1943,7	1882,0
127	1,1503	0,15940	1,5860	2464,6	3909,0	2157,0	1875,2
137	1,1161	0,18685	1,6815	2464,6	4144,0	2097,4	1879,0
139	1,0657	0,15065	1,4810	2464,6	3650,0	2003,0	1879,5
140	0,9033	0,16735	1,4330	2464,6	3531,7	1692,2	1873,3
141	1,0069	0,14805	1,4250	2464,6	3512,0	1884,0	1871,2

$q = 1877,2$ cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 1,5 cal/g = 0,06 %

$Q_p = 280,8 \pm 0,2$ Kal/Mol

Tabelle 5.

meso-Weinsäure

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
128	1,10200	0,24590	1,9325	2464,5	4762,8	2064,0	1872,9
129	0,9179	0,26143	1,8625	2464,6	4590,3	1721,3	1875,2
130	0,8132	0,30344	1,9700	2464,5	4855,0	1526,6	1877,3
145	1,0539	0,1428	1,4360	2464,6	3539,0	1973,0	1872,0
146	1,0284	0,12723	1,3505	2464,6	3328,4	1928,2	1875,0
147	1,0641	0,12075	1,3470	2464,6	3319,8	1989,7	1870,2
149	0,9906	0,1358	1,3580	2464,6	3346,9	1853,1	1870,7

$q = 1873,3$ cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 0,9 cal/g = 0,05 %

$Q_p = 280,2 \pm 0,1$ Kal/Mol

Tabelle 6.

d-Weinsäuredimethylester

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
83	0,72899	0,15002	1,6813	2464,5	4181,0	2530,0	3480,7
87	0,65405	0,08862	1,3095	2464,5	3256,8	2278,5	3483,7
152	0,66090	0,12015	1,4705	2464,5	3623,9	2300,9	3481,6
154	0,63910	0,13765	1,5175	2464,5	3739,7	2225,9	3482,9
156	0,65905	0,12250	1,4785	2464,5	3643,3	2235,3	3482,7

$q = 3482,3$ cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 0,5 cal/g = 0,015 %

$Q_p = 619,8 \pm 0,1$ Kal/Mol

Tabelle 7.

Traubensäuredimethylester

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
90	0,57650	0,15620	1,4926	2464,5	3711,8	1994.3	3472,0
157	0,74550	0,10040	1,5010	2464,5	3699,1	2592,0	3476,9
159	0,62690	0,11525	1,3990	2464,5	3447,7	2178,7	3475,4
160	0,62782	0,14196	1,5180	2464,5	3741,0	2180,6	3473,2
161	0,72613	0,11358	1,5315	2464,5	3774,2	2522,5	3473,9
162	0,63582	0,10466	1,3640	2464,5	3366,4	2214,1	3474,4

q = 3474,3 cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 0,6 cal/g = 0,017 %

Q_p = 618,4 $\pm$ 0,1 Kal/Mol

Tabelle 8.

meso-Weinsäuredimethylester

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
163	0,75853	0,11797	1,5985	2464,5	3937,4	2637,2	3479,5
164	0,72145	0,10047	1,4680	2464,5	3617,9	2511,3	3480,9
166	0,69443	0,11472	1,4925	2464,5	3678,3	2415,7	3478,9
167	0,81665	0,04529	1,3585	2464,5	3347,9	2845,0	3483,7
169	0,71712	0,10554	1,4850	2464,5	3659,4	2497,5	3482,7

q = 3481,1 cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 0,9 cal/g = 0,025 %

Q_p = 619,6 $\pm$ 0,2 Kal/Mol

Tabelle 9.

d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester
(flüssig)

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
190	0,41537	0,23264	1,3910	2464,5	3428,0	1947,3	4688,1
191	0,48560	0,24095	1,5445	2464,4	3806,3	2274,5	4683,8
192	0,49827	0,23615	1,5565	2464,4	3835,8	2334,4	4685,0
193	0,43480	0,28152	1,5525	2464,4	3826,0	2037,9	4687,0
194	0,41945	0,26207	1,4735	2464,4	3631,3	1960,1	4687,1

q = 4686,2 cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 0,8 cal/g = 0,02 %

Q_p = 966,2 $\pm$ 0,2 Kal/Mol

Tabelle 10.

racem-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
180	0,34473	0,17825	1,4492	2464,4	3571,4	1613,4	4680,2
181	0,30900	0,17390	1,3625	2464,5	3577,7	1447,7	4685,1
182	0,30646	0,16365	1,3120	2464,4	3233,2	1434,2	4680,0
183	0,29740	0,17337	1,3380	2464,4	3297,4	1392,4	4681,9
184	0,257535	0,19475	1,3565	2464,4	3343,0	1205,0	4682,3

q = 4681,9 cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 0,8 cal/g = 0,02 %

Q_p = 965,3 $\pm$ 0,2 Kal/Mol

Tabelle 11.

meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester

Nr.	g	G	T	w	C	K	q
174	0,41567	0,17386	1,5566	2464,4	3836,1	1925,9	4633,2
176	0,42503	0,13130	1,3845	2464,4	3412,0	1967,6	4629,3
177	0,41897	0,13774	1,4018	2464,4	3454,6	1940,2	4630,0
178	0,35533	0,14494	1,3145	2464,4	3239,9	1646,7	4634,3
179	0,42125	0,13872	1,4103	2464,4	3475,5	1950,2	4629,6

q = 4631,3 cal/g

mittlerer Fehler $\pm$ 1 cal/g = 0,02 %

Q_p = 954,9 $\pm$ 0,2 Kal/Mol

Tabelle 12.

d-Weinsäuredimethylester

T	$1/T \cdot 10^6$	2ß	log 2ß
314,7	3184	18,9	1,277
317,2	3153	26,5	1,423
318,7	3138	30,0	1,480
320,6	3119	37,8	1,578
323,0	3096	47,9	1,680

S_a = 21,1 Kal/Mol

Tabelle 13.

Traubensäuredimethylester

T	$1/T \cdot 10^6$	2ß	log 2ß
321,8	3107	23,6	1,373
325,3	3074	33,8	1,529
332,1	3009	68,2	1,834
331,1	3020	61,6	1,790
329,2	3038	50,3	1,702

S_a = 22,7 Kal/Mol

Tabelle 14.

meso-Weinsäuredimethylester

T	$1/T \cdot 10^6$	2ß	log 2ß
334,0	2994	46,6	1,649
337,0	2967	63,6	1,790
338,6	2953	74,0	1,184
332,2	3010	38,8	1,566
328,5	3044	26,5	1,389

S_a = 23,5 Kal/Mol

Tabelle 15.

d-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester
(Verdampfungswärme)

T	$1/T \cdot 10^6$	2ß	log 2ß
315,6	3169	81,0	1,909
311,7	3208	62,6	1,800
309,4	3232	53,1	1,725
307,3	3254	46,1	1,664
305,2	3276	39,4	1,595
302,8	3302	33,2	1,521

S_a = 13,3 Kal/Mol

Tabelle 16.

racem-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester

T	$1/T \cdot 10^6$	2ß	log 2ß
292,9	3414	18,3	1,263
301,7	3315	35,6	1,551
306,6	3262	54,4	1,736
307,8	3249	58,8	1,769
308,5	3241	62,8	1,798
304,6	3283	42,3	1,626

S_a = 14,4 Kal/Mol

Tabelle 17.

meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester

T	$1/T \cdot 10^6$	2ß	log 2ß
305,0	3300	71,6	1,855
302,0	3311	65,3	1,815
301,0	3322	58,4	1,766
299,9	3334	52,6	1,721
298,3	3352	44,8	1,651

S_a = 18,3 Kal/Mol

L e b e n s l a u f .

Ich wurde am 12. Dezember 1912 zu Metz als Sohn des Telegraphen-inspektors Max Dunken und seiner Ehefrau Marie geb. Linder geboren. Ostern 1919 trat ich in die Vorschule und Ostern 1922 in die Staatliche Oberrealschule zu Landsberg (Warthe) ein. Nach meiner Ostern 1931 bestandenen Reifeprüfung begann ich an der Universität Kiel Chemie, Physikalische Chemie und Geologie zu studieren. Am 28. Februar 1933 bestand ich das erste und am 27. Oktober 1934 das zweite Verbandsexamen. Am 1. November 1934 trat ich bei der 16./I.R.Konstanz als Freiwilliger in die damalige Reichswehr ein. Nach meiner Entlassung als Reserveoffizieranwärter am 12. Oktober 1935 begann ich unter Leitung von Prof. Dr. K.L.Wolf im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel meine Doktorarbeit, die infolge der Berufungen von Prof.Wolf nach Würzburg und darauf nach Halle in Würzburg fortgesetzt und in Halle abgeschlossen wurde.